Ueber die Vorgänge an der Uebergangsstelle eines elektrischen Stromes zwischen Elektrolyten in verschieden konzentrirten Lösungen.

Inaugural-Dissertation

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Facultät

der

Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Georg H. Zahn

aus Idstein.

STRASSBURG i. E.
Buchdruckerei C. Gœller, Magdalenengasse 20.
1892.

Einleitung.

Ueber die Mitwirkung des Wassers bei der Elektrolyse liegen bis jetzt nur kurze Bemerkungen vor, die auf zwei verschiedene Wege zur Untersuchung dieser Frage hinweisen. Der eine beruht auf Berechnungen von Arrhenius[1]), die jedoch schliesslich zu experimentell kaum ausführbaren Bestimmungen führen, der andere von Herrn F. Kohlrausch angegebene auf der Thatsache, dass ein elektrischer Strom, der durch zwei übereinandergeschichtete Lösungen von Magnesiumsulfat oder Calciumnitrat von verschiedener Konzentration — und zwar in der Richtung von der konzentrirten zur verdünnten — geht, in der Grenzfläche beider Lösungen eine Ausscheidung des Kations als Hydrat bewirkt.

Diese Erscheinung wurde zuerst von Faraday[2]) beobachtet, als er über eine Lösung von Magnesiumsulfat Wasser schichtete und elektrolysierte. Ein späterer Versuch Gmelins[3]) mit Calciumnitrat und Wasser angestellt bestätigte das Auftreten eines Niederschlages

[1]) Arrhenius, Ueber die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten. Zeitschrift für phys. Chemie, Band V, p. 20. 1890.

[2]) Faraday, Exp. Res. 5, § 494. 1833.

[3]) Gmelin, Pogg. Ann. 44, p. 21. 1838.

in der Grenze, dagegen fand Becquerel [1]), dass zwei in der Konzentration sehr verschiedene Lösungen von salpetersaurem Kupfer in der angegebenen Weise der Wirkung eines elektrischen Stromes ausgesetzt, eine Hydratbildung nicht ergäben.

So lange man früher annahm, dass Wasser Leitfähigkeit besitzt und durch einen Strom direkt zersetzt wird, war die Erklärung der von Faraday und Gmelin beobachteten Erscheinung in der einfachsten Weise gegeben, indem nämlich das zur Kathode wandernde Metall der Lösung sich mit dem entgegenkommenden Sauerstoff unter Mitwirkung von Wasser zu dem Hydroxyde vereinigte. Diese Erklärung wurde hinfällig, als man erkannte, dass die Wasserzersetzung ein secundärer Prozess ist [2]).

Herr F. Kohlrausch [3]) kam in einer seiner Arbeiten auf die Versuche Faraday's und Gmelin's zurück. Versuche mit Lösungen von Magnesium- und Kupfersulfat in sehr reinem Wasser lieferten bei Anwendung verschiedener Konzentrationen die Bestätigung der früheren Beobachtungen. Diese führen dann zu der Ansicht, dass die Ausscheidung durch die Mitwirkung des Wassers bei der Elekrolyse zu erklären sei.

Da später nichts Näheres über das Verhalten zweier übereinandergeschichteter Lösungen beim Durchgang eines Stromes veröffentlicht ist, stellte ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Kohlrausch die vorliegende Untersuchung über den betreffenden Gegenstand an.

---

[1]) Becquerel, Wiedemann, Elektrizität. 2; p. 600.

[2]) Hittorf, Pogg. Ann. 89, 208. 1853.

[3]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26, p. 208 u. f. 1885.

Versuchsanordnung.

Die Anordnung der Versuche war eine sehr einfache und schloss sich der von Gmelin im Wesentlichen an.

Von einer kleinen Chromsäure-Tauchbatterie, welche 1—40 Elemente einzuschalten gestattete, ging der Strom zwischen Platinelektroden durch die in einer U-förmig gebogenen Glasröhre von 12 mm innerem Durchmesser übereinandergeschichteten Lösungen von verschiedener Konzentration. Ein in den Stromkreis eingeschaltetes Federgalvanometer zeigte die jeweilige Stromstärke in Milliampère — im folgenden kurz mit M. A. bezeichnet — an.

Schon bei den ersten Versuchen mit Magnesium- und Kupfersulfat stellte sich heraus, dass das an der Kathode gebildete Hydroxyd infolge seines grösseren Gewichtes auf die Grenze herabfiel und so die Ausscheidung an derselben stören oder auch in Zweifel stellen konnte. Um dies zu vermeiden, wurden verschiedene Formen von Röhren in Anwendung gebracht, die in Figer 1, 2 und 3 in $^1/_3$ natürlicher Grösse abgebildet sind.

Am zweckmässigsten und einfachsten war zur Feststellung einer sichtbaren Ausscheidung über der Grenze Röhre 1, und und zwar sowohl wegen ihrer leichten Füllung als auch wegen des geringen Widerstandes der verdünnten Lösung. Nachdem die Röhre zum Teil mit konzentrirter Lösung gefüllt war, wurde vermittelst zweier Pipetten, deren Ausfluss reguliert werden konnte, die verdünnte Lösung vorsichtig aufgeschichtet und dann unter Vermeidung jeder Erschütterung der Grenze eine Anzahl vorher mehrmals ausgekochter runder

Scheiben von Filtrirpapier in den breiteren Kathodenschenkel eingeführt und auf dem Vorsprung festgedrückt. Auf diese Weise war ein Herabsinken fester Hydratteilchen von der Kathode auf die Grenze verhindert.

Bei Röhre 2 befand sich in dem Schenkel *a* die konzentrirte Lösung, in *b* unter dem Verbindungsstück zwischen *b* und *c* die Grenze und in *c* die Kathode. Bei dieser Anordnung sank das Hydrat der Kathode in den Ansatz von *c*.

Bei späteren Versuchen gelangte hauptsächlich Röhre 3 zur Verwendung; die Grenze befand sich entweder bei *b* oder bei *c*. Die Füllung geschah derart, dass, nachdem von *a* bis *b* konzentrirte und von *c* bis *d* verdünnte Lösung eingefüllt war, die Oeffnung bei *a* und *d* verschlossen und vermittelst einer Kapillare verdünnte Lösung bis über den Hahn aufgeschichtet wurde; nach Verschluss desselben wurden die Korke bei *a* und *d* entfernt und die Elektroden eingesenkt.

Versuche.

A. Zunächst war das Auftreten einer sichtbaren Ausscheidung in der Grenze noch für eine grössere Anzahl von Salzen festzustellen, und zwar wurden zu diesem Zweck untersucht Lösungen von: $Ca N_2 0_6$, $Ba N_2 0_6$, $Zn N_2 0_6$, $Cu N_2 0_6$, $Sr N_2, 0_6$, $Mg S 0_4$, $Mn S 0_4$, $Fe S 0_4$, $Zn S 0_4$, $Cu S 0_4$, $Al K (S 0_4)_2$, $Mg Cl_2$, $Sr Cl_2$, $Ag N 0_3$.

Die zu den Lösungen erforderlichen Salze wurden vorher umkristallisiert, nötigenfalls neutralisiert und wieder kristallisiert, und in reinem Wasser, dessen Leitfähigkeit bei den verdünnten Lösungen etwa 1 bis 2.10^{-10} betrug, gelöst. Um möglichst grosse Konzentrationsunterschiede bei nicht zu kleinen Stromstärken

zu erhalten, war die eine Lösung eine bei gewöhnlicher Temperatur konzentrirte.

Alle Versuche wurden — unter Anwendung von 20 Chromsäure-Elementen, also nahe 40 Volt — mehrere Male wiederholt und lieferten immer dasselbe Resultat; es ist daher im folgenden schon wegen der Einfachheit der Versuche nur je einer angegegeben.

I. Base und Säure waren in der konzentrirten und verdünnten Lösung dieselben.

Salpetersaures Calcium konz. und 0,001 konz.

Stromschluss: i = 9,8 M. A;

nach 12 min: i = 9,4 M. A;

nach 15 min: i = 9,5 M. A, 1 mm über der Grenzfläche feste weisse Ausscheidung;

nach 20 min: i = 10,9 M. A, Ausscheidung 1,5—2,0 mm hoch.

Fig. 4 und 5 zeigen die photographische Abbildung der bei einem ähnlichen Versuch erhaltenen Ausscheidungen über der Grenze bei *a*, und zwar nach einem Stromdurchgang von 20 resp. 45 Minuten.

Salpetersaures Baryum konz. und 0,001 konz.

Stromschluss: i = 3,3 M. A;

nach 2 min: i = 3,1 M. A;

nach 5 min: i = 3,5 M. A, sehr feine Ausscheidung 1,5 mm über der Grenze;

nach 12 min: i = 5,5 M A; Höhe der Ausscheidung 3 mm.

Salpetersaures Zink konz. und 0,001 konz.

Stromschluss: i = 12,0 M. A;

nach 10 min: i = 7,0 M. A, bei schwachem Anstossen der Röhre schieden sich wenige weisse Flocken über der Grenze aus;

nach 12 min: i = 5,0 M. A.

Salpetersaures Kupfer konz. und 0,001 konz.

Stromschluss: i = 12,0 M. A;

nach 11 min: i = 2,0 M. A, die an der Kathode gebildeten Dendriten wuchsen durch die Papierscheibe; bei vorsichtigem Anstossen der Röhre fiel ein Ast herab, und es trat sofort über der Grenze eine flockige Ausscheidung von blaugrüner Farbe ein.

Schwefelsaure Magnesia konz. und 0,0003 konz.

Stromschluss: i = 3,0 M. A;

nach 8 min: i = 2,2 M. A, weisse Ausscheidung 1 mm über der Grenze;

nach 16 min: i = 1,8 M. A.

Schwefelsaures Mangan konz. und 0,002 konz.

Stromschluss: i = 9,0 M. A;

nach 9 min: i = 4,0 M. A, braune flockige Ausscheidung über der Grenze.

Schwefelsaures Zink konz. und 0,001 konz.

Stromschluss: i = 5,7 M. A;

nach 8 min: i = 1,5 M. A, flockige Ausscheidung wie bei $Zn\,N_2O_6$;

nach 44 min: i = 0,3 M. A.

Schwefelsaures Kupfer konz. und 0,001 konz.

Stromschluss: i = 3,3 M. A;

nach 15 min: i = 2,2 M. A, flockige Ausscheidung über der Grenze;

nach 120 min: i = 0,1 M. A, eine Ausscheidung 1 mm über der Grenze; eine zweite 5 mm höher, zusammenhängend und 2 mm hoch; darüber war bis zu den Papierscheiben die Lösung vollständig klar.

Schwefelsaures Eisenoxydul konz. und 0,002 konz.

Stromschluss: i = 6,0 M. A;

nach 9 min: i = 3,0 M. A, feine Ausscheidung, die sich beim Anstossen der Röhre zu braunen Flocken vereinigte;

nach 15 min: i = 1,0 M. A.

Schwefelsaures Kalium-Aluminium konz. und 0,002 konz.

Stromschluss: i = 5,5 M. A;

nach 10 min: i = 7,0 M. A. Während an der Kathode sich eine gallertartige Masse abschied, bildete sich 1,5 mm über der Grenze eine pergamentpapierähnliche zusammenhängende Ausscheidung von weisser Farbe. Bei grösserer Dicke (1 mm) wurde die Farbe schmutzig weiss. Als auf der einen Seite der Röhre die Ausscheidung durch die Grenze sank, bildete sich sogleich 2 mm über derselben eine neue.

Chlormagnesium konz. und 0,001 konz.

Stromschluss: i = 12,5 M. A;
nach 7 min: i = 10,5 M. A, Ausscheidung;
nach 15 min: i = 5,6 M. A. Ausscheidung jetzt 4 mm hoch; 1 mm über der Grenze; Form und Aussehen wie bei $MgSO_4$.

Salpetersaures Silber konz. und 0,002 konz.

Ohne Papierscheibe.

Stromschluss: i = 9,0 M. A;
nach 15 min: i = 3,0 M. A.

Kurze Zeit nach Stromschluss starke Bildung von Dendriten, die von der Kathode herabfielen, ohne eine Aenderung über der Grenze zu bewirken. Strom steigend von 9 bis 15 M. A, dann fallend.

II. Base oder Säure der verdünnten Lösung war verschieden von derjenigen der konzentrirten.

Schichtet man über die konzentrirte Lösung eines Salzes die verdünnte einer anderen, so muss sich das Kation der konzentrirten Lösung beim Durchgang eines Stromes über der Grenze ausscheiden, was bei charakteristischer Form oder Farbe des Niederschlages leicht zu erkennen ist. Zugleich zeigt sich hierbei, dass die Ausscheidung über der Grenzfläche nicht von der Elektrode herrühren kann.

Salpetersaures Calcium konz. und salpetersaures Kupfer 0,001 konz.

Stromschluss: i = 15,0 M. A;

nach 6 min: i = 12,5 M. A, 1,5 mm über der Grenze Ausscheidung von weisser Farbe und Form wie früher bei $Ca N_2 O_6$ beobachtet;

nach 22 min: i = 17,0 M. A.

Salpetersaures Kupfer konz. und salpetersaures Baryum 0,001 konz.

Stromschluss: i = 4,5 M. A;

nach 12 min: i = 1,5 M. A, über der Grenze blaue flockige Ausscheidung;

nach 20 min: i = 2,0 M. A.

Salpetersaures Baryum konz. und salpetersaures Zink 0,001 konz.

Stromschluss: i = 4,0 M. A;

nach 4 min: i = 6,0 M. A, 1 mm über der Grenze weisse Ausscheidung wie früher bei $Ba N_2 0_6$.

Schwefelsaures Mangan konz. und salpetersaures Calcium 0,001 konz.

Stromschluss: i = 10,0 M. A;

nach 3 min: i = 9,0 M. A, braune flockige Ausscheidung über der Grenze.

nach 13 min: i = 1,5 M. A.

Schwefelsaures Eisenoxydul konz. und salpetersaures Calcium 0,001 konz.

Stromschluss: i = 9,0 M. A;

nach 3 min: i = 8,0 M. A, 1 mm über der Grenze Ausscheidung von grauer Farbe, die sich zu Flocken vereinigte, sich schmutziggrün und dann braun färbte; diese Farbenänderung entspricht der von $Fe (H0)_2$ bei Fällung aus dem Oxydulsalz mit Kali- oder Natronlauge;

nach 15 min: i = 2,0 M. A.

Chlormagnesium konz. und salpetersaures Baryum 0,001 konz.

Stromschluss: i = 6,0 M. A;

nach 3 min: i = 7,8 M. A, weisse Ausscheidung 1 mm über der Grenze; Aussehen wie bei $Mg S 0_4$.

nach 10 min: i = 6,5 M. A.

III. Mit Lackmus oder Dimethylorange gefärbte Lösungen.

Die Metalle: Ca, Ba, Sr, Mg, Al, Fe, Mn, Zn und Cu ergaben in Verbindung mit verschiedenen Säuren eine sichtbare Ausscheidung über der Grenze der übereinandergeschichteten Lösungen, sobald ein elektrischer Strom einige Zeit hindurchgegangen war; dagegen liess sich für Ag (und Hg) diese Erscheinung nicht feststellen.

Da auch einwertige Metalle K, Na, bei welchen keine feste Ausscheidung zu erwarten war, inbezug auf ihr Verhalten über der Grenze untersucht werden sollten, so war zum Nachweis einer alkalischen Reaktion ein Reagens anzuwenden, das eine etwa eintretende Aenderung der Lösung möglichst rasch und scharf anzeigte.

Ein mit salpetersaurem Kalium angestellter Versuch, wobei die verdünnte Lösung mit Lackmus rot gefärbt war, ergab folgendes Resultat:

Zwei Minuten nach Stromschluss (i = 10,0 M. A) zeigte sich 2 mm über der Grenze eine konzentrirte rote Lackmusschicht von 1,5 mm Höhe. Dann färbte sich von der Kathode her die Lösung allmählich durch die Schicht bis zur Grenze blau. Wiederholte Versuche ergaben dasselbe.

Die Richtung der Farbenänderung entsprach den von Gmelin nnd Davy gemachten Beobachtungen.

Merkwürdig war die Farbenkonzentration über der Grenzfläche beider Lösungen. Möglicherweise hätte sie von festen Lackmusteilchen herrühren können, die sich über der Grenze abgesetzt hatten, vielleicht in Zusammenhang mit den Verunreinigungen des Lackmus.

Es wurde deshalb auch das Verhalten von Dimethylorange als Reagens untersucht und zwar zuerst in Lösungen, für welche eine feste Ausscheidung über der Grenze durch die früheren Versuche bereits festgestellt

war. Zum Nachweis einer basischen Reaktion war es nötig, das in erster Linie zur Erkennung von Säuren dienende Dimethylorange umzufärben; dies geschah mit der Säure, welche in der betreffenden Lösung vorhanden war. Seiner Anwendung als Reagens stellte sie insofern kein Bedenken entgegen, als es den Widerstand der verdünnten Lösung kaum beeinflusste, indem die zugesetzte geringe Menge die Leitfähigkeit des reinen Wassers etwa verdoppelte, was gegen das Leitungsvermögen der verdünnten Lösung nicht in Betracht kam.

Schwefelsaure Magnesia konz. und 0,001 konz.

Die verdünnte Lösung war rot gefärbt.

Stromschluss: i = 9,0 M. A.

Sofort nach Stromschluss trat 1 mm über der Grenze Gelbfärbung ein; nach 2 Min. war die Farbenänderung 20 mm in die Höhe gegangen, während sich zugleich 1 mm über der Grenze eine 2 bis 3 mm hohe intensiv gelbe Farbschicht bildete, in der später eine feste Ausscheidung erfolgte.

Nach 27 min: i = 3,5 M. A.

Salpetersaures Baryum konz. und 0,001 konz.

Konzentrirte Lösung gelb, verdünnte rot gefärbt.

Stromschluss: i = 6,0 M. A.

Nachdem wenige Stunden nach Stromschluss Gelbfärbung über der Grenze eingetreten war, bildete sich nach 2 Minuten 1 mm über der Grenzfläche beider Lösungen eine intensiv gelbe Schicht von 2 mm Höhe, in der auch später die feste Ausscheidung erfolgte. Nach 20 Min. (i = 7,5 M. A) war die Lösung über dem Niederschlag 15 mm hoch entfärbt.

Salpetersaures Silber konz. und 0,002 konz.

Stromschluss: i = 13,0 M. A.

$^1/_2$ Minute nach Stromschluss trat über der Grenze sehr schwache Gelbfärbung ein, die in 80 Min. 2 mm in die Höhe ging. Zugleich bildete sich 1 mm über der Grenzfläche eine 1 mm hohe schwach verdichtete gelbe Farbschicht, unter der die frühere rote Farbe noch blieb. Nach 25 Minuten (i = 18,0 M. A) war diese rote Farbe nur noch schwach, während die darüber befindliche Schicht braungelb geworden war.

Es trat also auch hier wie bei dem früher angegebenen Versuch keine sichtbare Ausscheidung ein, dagegen zeigte sich eine langsame Gelbfärbung der Lösung über der Grenze, ein Beweis, dass sich an der Grenze Silberoxyd bildet, das bekanntlich ein wenig löslich ist und alkalisch reagirt.

Weitere Versuche, welche mit Lösungen von $Mg\,Cl_2$, $Ca\,N_2\,O_6$, $Sr\,N_2\,O_6$, $Zn\,N_2\,O_6$ angestellt wurden, ergaben alle dasselbe Resultat, nämlich ein rasches Basischwerden über der Grenze, das sich allmählich in der verdünnten Lösung nach der Kathode hin verbreitete, von welcher gleichzeitig eine alkalische Reaktion langsam nach unten ging. Was die über der Grenze in der gelben Farbschicht später auftretenden festen Ausscheidungen betrifft, so zeigte sich auch bei diesen Versuchen, dass unter denselben Bedingungen die ausgeschiedene Menge bei den Magnesium- und Calciumsalzen bedeutend grösser war, wie die von Baryum und Strontium erhaltene.

Die in jedem Fall auftretende intensiver gefärbte Farbschicht dicht über der Grenze würde sich durch die Annahme erklären lassen, dass auch der Farbstoff eine von der Konzentration abhängige Verschiebung

durch den Strom erfährt. An der Kathode zeigt sich übrigens eine ähnliche Verdichtung der Farbe.

B. Mit Dimethylorange gefärbte Salzlösungen von Kalium und Natrium.

Die rasche Farbenänderung liess das Dimethylorange zum Nachweis einer etwa eintretenden Reaktion bei K und Na geeignet erscheinen. Zur Untersuchung dieser Salze war jedoch die früher gebrauchte Röhre 1 nicht verwendbar. War nämlich zwischen Kathode und Grenze keine Papierscheibe eingeschoben, so sank das an der Elektrode gebildete Hydrat herab und breitete sich über der konzentrirten Lösung aus. Dies zeigte sich, wenn ein wenig Zink- oder Kupfersulfat über die Grenze gebracht wurde, in einer dichten Ausscheidung von Zink- oder Kupferhydroxyd. Falls eine Papierscheibe vorhanden war, breitete sich das Hydroxyd der Kathode über dieser aus oder konnte auch spurenweise durch das Papier zur Grenze dringen. Es fand dann eine starke Hydratbildung von eingeführtem Zink- oder Kupferhydroxyd über der Scheibe statt, während die über der Grenze abgeschiedene Menge sehr gering war.

Das Herabsinken des an der Kathode auftretenden Hydrates auf die Grenze wurde durch Anwendung von Röhre 2 oder 3 vermieden.

Schwefelsaures Natrium konz. und 0,002 konz.

$^1/_2$ Minute nach Stromschluss (i = 5,5 M. A) trat 1,5 mm über der Grenze Gelbfärbung ein, die sich in 2 Minuten 6 mm in die Höhe verbreitete. Nach 4 Min. bildete sich dicht über der Grenze eine intensiv gelbe

Schicht, auf die eine 6 mm hohe schwächere gelbe Färbung folgte, während darüber noch die frühere rote Farbe war. Nach 6 Minuten wurde die Schicht dunkelgelb und blieb so bis zum Ende nach 15 Minuten (i = 3,0 M. A).

Schwefelsaures Ammonium konz. und 0,002 konz.

Während sich die Lösung an der Kathode sofort nach Stromschluss gelb färbte (i = 11,0 M. A), trat erst zwei Minuten später eine scharfe Farbenänderung über der Grenze ein, und zwar befand sich zwischen Grenze und Umfärbung noch in der Höhe von 2 mm die frühere rote Farbe, welche jedoch allmählich verschwand. Nach 12 Minuten bildete sich eine intensiver gelbe Schicht, die nach oben in eine schwachgelbe Farbe verlief (i = 5,0 M. A).

Chlorkalium konz. und 0,009 konz.

$^1/_2$ Minute nach Stromschluss (i = 6,0 M. A) trat über der Grenze eine 2 mm hohe Gelbfärbung ein, während die Farbe darunter bis zur konzentrirten Lösung (1,5 mm) noch schwach rot war. Nach 3 Minuten gelbe Farbe 5 mm hoch (i = 6,0 M. A). Nach sechs Minuten zeigte sich über der Grenze eine intensiver gelbe Schicht, die in 15 Minuten 2 mm hoch wurde, und auf welche eine 25 mm hohe schwächere gelbe Farbe folgte. Nach 30 Minuten — i = 6,2 M. A — war die gelbe Schicht 3 mm hoch. Die Stromstärke stieg in 60 Minuten bis auf 8,0 M. A.

Salpetersaures Natrium konz. und 0,002 konz.

2 Minuten nach Stromschluss (i = 4,7 M. A)

färbte sich die Lösung 1,5 mm über der Grenze über einer noch roten Färbung in gelb um, das in 8 Minuten 7 mm hoch war. Nach 20 Minuten war die schwach rote Farbe bis 1,5 mm über der Grenze noch vorhanden, darüber hatte sich aber eine 3 mm hohe dunkelgelbe Farbschicht gebildet, die nach oben zuerst in gelb dann in rot überging. Nach 40 Minuten war die rötliche Farbe dicht über der konzentrirten Lösung ebenfalls gelb geworden; darüber befand sich eine gelbbraune Farbschicht, welche nach oben in helleres Gelb verlief.

Salpetersaures Kalium konz. und 0,0002 konz. 30 Elemente.

Wenige Sekunden nach Stromschluss (i = 5,6 M. A) färbte sich 1 mm über der Grenze die rote Lösung gelb, welche Färbung nach 2 Minuten 8 mm in die Höhe gegangen war. Zugleich bildete sich über der noch dicht über der konzentrirten Lösung befindlichen roten Farbe eine verdichtete gelbe Schicht. Nach vier Minuten trat an der Kathode erst deutliche Gelbfärbung ein, während sich die alkalische Reaktion über der Grenze rasch verbreitete. Nach 10 Minuten war die gelbe Schicht 2 mm hoch und dunkelgelb geworden, unter allmählichem Verschwinden der noch darunter befindlichen schwach roten Färbung.

Einfluss der Konzentrationsunterschiede der übereinandergeschichteten Lösungen auf die alkalische Reaktion über der Grenze und die Gesamtwiderstandsänderung.

Nachdem festgestellt war, dass auch in Salzlösungen von Kalium und Natrium bei grossen Konzentrationsunterschieden durch Dimethylorange ein Basischwerden

über der Grenze nachgewiesen werden konnte, waren zunächst folgende Fragen zu beantworten: in welchen Grenzen der konzentrirten und verdünnten Lösungen tritt eine alkalische Reaktion oder eine sichtbare Ausscheidung über der Grenze ein, und in wie weit sind die Stromstärkeänderungen, die bei den verschiedenen untersuchten Salzen so erheblich waren, von den Vorgängen über der Grenze abhängig.

Die Gesamtänderungen des Widerstandes, auf die unter Annahme konstanter elektromotorischer Kraft der Batterie aus den Stromstärken geschlossen werden konnte, ergaben sich aus den Versuchen über die alkalische Reaktion bei verschiedenen Konzentrationen ohne weiteres.

Zum Nachweis einer Reaktion über der Grenze war bei den folgenden Versuchen die verdünnte Lösung mit Dimethylorange rot gefärbt. Auf die Aenderungen der Stromstärke hatte dasselbe selbst bei den grössten Verdünnungen der einen Lösung keinen bemerkbaren Einfluss, denn bei sonst gleich gefärbten und ungefärbten Lösungen waren die Schwankungen der Stromstärke merklich dieselben.

Salpetersaures Baryum konz. und 0,5 konz. gab bei einer Stromstärke von 10,6 M. A 2 Min. nach Stromschluss über der Grenze eine deutliche Gelbfärbung, die in 15 min. 12 mm in 30 min. 25 mm hoch war; eine intensiver gelbe Farbschicht trat jedoch über der Grenze nicht auf.

Lösungen desselben Salzes, konz. und 0,25 konz. zeigten schon nach 45 Sekunden (i = 20 M. A) einen scharfen Uebergang der roten Farbe in gelbe. Nach 5 min. hatte sich die Umfärbung 15 mm nach oben verbreitet, und es bildete sich eine schwach verdichtete gelbe Schicht über der Grenze.

Die Stromstärke war, abgesehen von der schwachen Abnahme gleich nach Stromschluss, im weiteren Verlauf konstant.

Grössere Konzentrationsunterschiede ergaben ein immer rascheres Alkalischwerden über der Grenze und zugleich erhebliche Aenderungen der Stromstärke.

Während bei konz. und 0,1 konz. salpetersaurem Calcium bei Anwendung von 10 Elementen die Stromstärke innerhalb 45 Minuten von 11,4 M. A bis auf 10,0 M. A sank, um dann konstant zu bleiben, fiel sie bei den Konzentrationsunterschieden konz. und 0,01 konz. in 10 Minuten von 7,4 M. A auf 7,0 und stieg nach Verlauf von 60 Minuten bis 8,25 M. A; auch trat bei diesem Versuch schon eine feste Ausscheidung über der Grenze ein.

Lösungen desselben Salzes konz. und 0,001 konz. mit 30 Elementen zeigten folgendes. Die Stromstärke, welche bei Stromschluss 3,1 M. A betrug, ging in 1 Minute auf 2,9 M. A zurück und stieg dann allmählich wieder. Nach 40 Minuten trat über der Grenze eine keilförmige Ausscheidung ein (i = 5,0 M. A), die nach 85 Minuten etwa 2 mm hoch war (i = 6,7 M. A). Nach 90 Minuten wurde der Strom kommutirt (i = 7,0 M. A), worauf die Stromstärke langsam zurückging: nach 10 Minuten i = 5,8 M. A, nach 25 Minuten i = 5,2 M. A. Gleichzeitig wurde die Ausscheidung breiter und weniger zusammenhängend; nach 40 Minuten (i = 4,25 M. A) war sie 10 mm hoch verteilt. Nach 50 Minuten erreichte die Stromstärke den kleinsten Wert (4,1 M. A) und stieg dann wieder unter gleichzeitiger rascher Auflösung der Ausscheidung über der Grenze, die nach 110 Minuten vollständig verschwunden war (i = 10,0 M. A).

Uebereinstimmend mit dem Verhalten von salpeter-

saurem Baryum bei geringen Konzentrationsunterschieden zeigten sich auch Lösungen anderer Salze.

Konz. und 0,5 konz. Jodcadmium ergab bei 20 Elementen (i = 18,0 M. A) eine rasche Umfärbung der roten Lösung über der Grenze; nach 15 Minuten bildete sich eine schwachgelbe Schicht dicht über der konzentrirten Lösung, nach 30 Minuten war die Schicht 2 mm, die gelbe Farbe überhaupt 15 mm hoch.

War eine 0,5 konz. Lösung von Chlorkalium über eine konzentrirte geschichtet, so trat bei einer Stromstärke von 80,0 M. A nach 4 Minuten eine deutliche Gelbfärbung über der Grenze ein, und nach 20 Minuten zeigte sich 2 mm über der konzentrirten Lösung eine etwas intensivere gelbe Farbschicht.

Konzentrirte und 0,125 konzentrirte Lösungen desselben Salzes ergaben ein ähnliches Resultat.

Bei konz. und 0,06 konz. Chlorkalium trat bei Anwendung von 20 Elementen 1 Minute nach Stromschluss (i = 32,0 M. A) eine scharfe Farbenänderung über der Grenze ein, darunter blieb die Lösung bis zur konzentrirten (1 mm) noch rot. Nach 3 Minuten (i = 30,5 M. A) war die gelbe Farbe 5 mm hoch, und nach 6 Minuten (i = 31,0 M. A) bildete sich eine verdichtete gelbe Schicht über der Grenze. Nach 15 Minuten (i = 33,5 M. A) hatte die Umfärbung eine Höhe von 20 mm, die Farbschicht von 2 mm erreicht.

Grössere Konzentrationsunterschiede beider Lösungen von Chlorkalium lieferten bei der Elektrolyse immer dasselbe Ergebnis, nämlich eine alkalische Reaktion über der Grenze; von einer Angabe weiterer Versuche kann deshalb abgesehen werden.

Die Widerstandsänderungen.

Die früher angegebenen Aenderungen der Stromstärke, aus denen — abgesehen von der Polarisation der Batterie und der Elektroden — auf die Gesamtänderungen des Widerstandes der Lösungen während der Elektrolyse geschlossen werden kann, können hervorgerufen sein durch die Veränderungen der verdünnten Lösung besonders an der Kathode, vielleicht durch die Vorgänge über der Grenze, und in geringem Masse, wo es sich um Zunahmen der Stromstärke handelt, durch die Diffusion.

Diese gesamten Aenderungen sind für salpetersaures Calcium für konz. und 0,001 konz. Lösungen schon angegeben; dasselbe Verhalten zeigen die Nitrate des Baryums und Strontiums; dagegen schliessen sich salpetersaures Zink und Kupfer den schwefelsauren Salzen an.

Die Elektrolyse von konz. und 0,002 konz. Lösungen von Magnesiumsulfat ergab bei 20 Elementen nach Stromschluss (i = 3,3 M. A) eine beständige Abnahme der Stromstärke. Nach 35 Minuten (i = 2,6 M. A) trat 2 mm über der Grenze eine 1 mm hohe Ausscheidung auf, die nach 75 Minuten 3 mm hoch war (i = 2,2 M. A). Jetzt wurde der Strom kommutirt (i = 2,3 M. A), worauf die Stromstärke in 60 Minuten allmählich wieder bis 3,25 M. A stieg. Ein Teil der Ausscheidung war gelöst oder durch die Grenzfläche gesunken, und nur noch ein geringer Rest befand sich über der konzentrirten Lösung.

Für konz. und 0,002 konz. Lösungen von Chlorstrontium ergab sich bei 40 Elementen nach Stromschluss (i = 3,25 M. A.) ein rasches Steigen der Strom-

stärke. Nach 25 Minuten (i = 5,5 M. A.) trat über der Grenze eine feine Ausscheidung ein, und nach 70 Min. betrug die Stromstärke 9,0 M. A.

Diffusion. Auf die Zunahme der Stromstärke hatte bei der kurzen Versuchsdauer die Diffusion keinen bemerkenswerten Einfluss, was aus der Konstanz der von Zeit zu Zeit bei momentanem Schluss der Batterie abgelesenen Stromstärken hervorging.

Widerstand über der Grenze. Zur Bestimmung der während der Elektrolyse eintretenden Widerstandsänderungen über der Grenze diente eine U-förmig gebogene Röhre, die ähnlich wie Röhre 2 mit 6 cm abstehenden seitlichen Ansätzen zur Aufnahme der beiden Elektroden der Batterie versehen war, während die mittleren Schenkel mit der Grenze beider Lösungen den einen Zweig einer Wheatstone'schen Brücke bildeten. Vor und öfter nach Stromschluss wurde mit Wechselströmen und Telephon unter Ausschaltung der Chromsäurebatterie der Widerstand der in den mittleren Schenkeln befindlichen Lösung bestimmt und zugleich vor und nach der Widerstandsmessung die Stromstärke abgelesen.

Die erhaltenen Resultate sind teilweise in folgendem zusammengefasst.

Konz. und 0,005 konz. schwefelsaure Magnesia ergab bei der Elektrolyse mit 20 Elementen in 65 Min. eine Widerstandsabnahme von 16 % und dann in weiteren 75 Min. eine langsame Vermehrung des Widerstandes um 6 %; die Stromstärke ging in 120 Min. um 60 % zurück, um von da an konstant zu bleiben.

Konz. und 0,002 konz. schwefelsaure Magnesia (20 Elemente) zeigte in 110 Min. eine Widerstands-

abnahme von 6 % und darauf eine Zunahme von 7 %. Die Stromstärke ging in 110 Min. um 35 % zurück und blieb dann die übrige Zeit (40 Minuten) konstant.

Konz. schwefelsaure Magnesia und Wasser mit wenig Schwefelsäure gab durch die Widerstandsmessung eine Zunahme von 53 % in 75 Min., die Abnahme der Stromstärke in der gleichen Zeit betrug 33 %.

Eine Ausscheidung über der Grenze trat im letzten Falle nicht ein, während in den beiden ersten eine schwache Hydratbildung zeitlich ungefähr mit der Zunahme des Grenzwiderstandes zusammenfiel.

Bei 0,5 konz. und 0,001 konz. Lösungen von salpetersaurem Strontium nahm der Widerstand in den beiden mittleren Schenkeln beständig ab und zwar in 82 Minuten um 32 %; die Stromstärke zeigte in den ersten 7 Minuten eine Abnahme von 6 % und dann eine Zunahme von 32 %.

Konzentrirtes Strontiumnitrat und Wasser mit sehr wenig Salpetersäure ergab eine Widerstandszunahme von 52 % und eine gleichzeitige Stromstärkeabnahme von 60 %.

In den letztgenannten Beispielen zeigt sich freilich eine ungefähre Uebereinstimmung der Stromstärkeschwankungen mit den Widerstandsschwankungen der Schicht, welche die Grenze enthält; im allgemeinen aber findet ein regelmässiger Zusammenhang zwischen den beiden Grössen nicht statt.

Die Frage nach einer Säurebildung über der Grenze.

Nach den früher mitgeteilten Versuchen tritt über der Grenze zweier übereinandergeschichteter Lösungen von verschiedener Konzentration eine alkalische Reaktion

ein, wenn ein elektrischer Strom von der konzentrirten zur verdünnten fliesst. Es fragt sich nun, ob auch die umgekehrte Stromrichtung eine Veränderung der Lösung an der Grenzfläche bewirkt. Die folgenden Versuche scheinen dies zu bestätigen.

Die äusseren Schenkel der Röhre 3 wurden mit einer konzentrirten Lösung von Calciumnitrat gefüllt und dann über *b* rotgefärbte, über *c* gelbgefärbte verdünnte Lösung geschichtet. Ging nun ein Strom von *a* nach *d*, so änderten sich wenige Sekunden nach Stromschluss die Farben, indem die rote in gelb und die gelbe in rot überging; darunter blieben bis zur Grenze die früheren Farben noch etwa 4 Minuten lang bestehen. Ueber beiden Grenzen bildeten sich langsam verdichtete Farbschichten von 2 mm Höhe, worauf sich die Lösung über der roten Schicht 10—12 mm hoch vollständig entfärbte; der übrige Teil bis zur gelben Schicht war gelb.

Befand sich eine gelbgefärbte verdünnte Lösung zwischen zwei konzentrirten von salpetersaurem Calcium, so trat nach einem Stromdurchgang von 15 Min. eine schwache Rötung des Dimetylorange und eine 10 mm hohe Entfärbung der Lösung über der Anodengrenze ein. Die von der Anode ausgehende Säurereaktion war erst wenig von der Elektrode aus vorgeschritten und noch 30 mm von der Grenze entfernt.

Eine konzentrirte und verdünnte Lösung von Calciumnitrat hintereinandergeschichtet ergab inbezug der Farbenänderung durch eine schwache Säurereaktion über der Grenze und darauf folgende 12 mm hohe Entfärbung der Lösung dasselbe Resultat.

Auch Jodkalium und Jodkadmium zeigten selbst bei geringen Konzentrationsunterschieden eine Veränderung der verdünnten Lösung über der Grenze.

Durch konz. und 0,1 konz. Jodkalium — die verdünnte Lösung war mit Dimethylorange rot gefärbt — ging zuerst ein Strom (i = 50,0 M. A) in der Richtung von der konzentrirten zur verdünnten Lösung. In 15 Minuten war die ganze Flüssigkeit gelb gefärbt, und es hatte sich zugleich über der Grenze eine intensiv gelbe Farbschicht gebildet. Als darauf der Strom kommutirt wurde, trat nach 5 Minuten eine 10 mm hohe Rotfärbung über der gelben Schicht ein; nach weiteren 5 Minuten war die Schicht ebenfalls rot geworden, während die darüber befindliche Lösung vollständig entfärbt war. 25 Minuten nach dem Kommutiren war jede Färbung über der Grenze verschwunden.

Weitere Versuche mit Jodkalium und Jodkadmium ergaben bei den Konzentrationsunterschieden 1:20, 1:50 und gelbgefärbter verdünnter Lösung nach etwa 10 Minuten eine vollständige Entfärbung 1—2 mm über der Grenze und dann eine schwache Rötung des dicht über der konzentrirten Lösung noch befindlichen Dimethylorange.

Hiernach dürfte bei einer Stromrichtung von der verdünnten Lösung zur konzentrirten eine, wenn auch sehr geringe, Säurebildung über der Grenze nicht zweifelhaft sein, auf welche die schwache Rötung und die darüber befindliche Entfärbung schliessen lassen.

Kristallisation über der Grenze.

Es wurden in zwei Röhren (3 und gewöhnliche U-Röhre) gleiche Lösungen von salpetersaurem Strontium (konzentrirt) und Zinksulfat (0,001 konz.) übereinandergeschichtet. Hierbei trat an der Berührungsfläche eine äusserst feine Abscheidung von unlöslichem schwefelsaurem Strontium ein. Während die gewöhnliche Röhre

stehen blieb, wurden die Lösungen der Röhre 3 elektrolysiert. Bei einer Stromstärke von 6,3 M. A trat 5 mm über der Grenze eine rasche kristallische Abscheidung ein und zwar in mehreren getrennten Flächen von 2 mm Durchmesser. Nach 10 Minuten waren die Zwischenräume mit einer gallertartigen Ausscheidung ausgefüllt; unter dem Mikroskop zeigten sich äusserst feine lange Kristalle und an durchsichtigen Stellen ein gallertartiger Niederschlag. Die Grenzfläche der in der anderen Röhre befindlichen Lösungen änderte sich nach längerer Zeit nicht merklich.

Besprechung der Versuche.

Die mitgeteilten Versuche ergeben folgendes. Ausser der bereits früher bekannten Hydroxydbildung von Magnesium, Calcium und Kupfer über der Grenze zweier übereinandergeschichteter Salzlösungen von verschiedener Konzentration, welche ein elektrischer Strom in der Richtung von der konzentrirten zur verdünnten durchfliesst, lässt sich bei grösseren Konzentrationsunterschieden eine feste Ausscheidung feststellen für Baryum, Strontium, Aluminium, Eisen, Mangan und Zink in Verbindung mit mehreren Säuren. Silber zeigte dagegen ein solches Verhalten nicht. In jedem Fall, auch bei dem Silber und bei den Salzen von Kalium und Natrium, welche leicht lösliche Hydrate bilden, zeigt selbst bei geringen Konzentrationsunterschieden (1 : 2) in der verdünnten Lösung enthaltenes Dimethylorange eine alkalische Reaktion über der Grenze an, was sich bei Anwendung weniger empfindlichen Reagentien nicht ergibt. Gmelin [1]) fand bei der Elektrolyse von Wasser und schwefelsaurem Natrium und von Calciumnitrat und

[1]) Gmelin, Wiedemann, Elektrizität, 2. p. 599 u. 604.

Wasser mit Malventinktur, welche Anode resp. Kathode umgaben, dass zuerst unmittelber an der Elektrode die Abscheidung der Säure oder des Alkalis auftritt, welche dann langsam zur Grenze fortschreiten. Dasselbe fand Davy[1]) mit schwefelsaurem Kalium, Wasser und Lackmustinktur.

Die mit dem empfindlicheren Dimethylorange als Reagens gemachten Beobachtungen bestätigen jedoch diese Angaben nicht, sondern es zeigt sich immer ein rasches Alkalischwerden etwa 1 mm über der Grenze, und zwar tritt bei grossen Konzentrationsunterschieden die Reaktion über der Grenzfläche ebenso schnell auf, wie die an der Elektrode. Von einem Einfluss der Kathode auf die Grenze — innerhalb weniger Sekunden — kann bei der angewendeten Röhre 3 schon wegen der Länge der verdünnten Lösung nicht die Rede sein.

Was die Entstehungsursache der zuerst von Faraday bei Magnesiumsulfat beobachteten Grenzausscheidung betrifft, so führt G. Wiedemann[2]) dieselbe auf verschiedene Ueberführungsgeschwindigkeiten in den Lösungen zurück. Gegen diese Ansicht hat schon F. Kohlrausch[3]) eingewendet, dass eine Verschiedenheit in den Wanderungszahlen beider Lösungen nur eine Konzentrationsänderung an der Grenze, jedoch keinen Ueberschuss des einen Jons zur Folge haben kann.

Nun ergibt sich aus den Hittorf'schen Wanderungszahlen noch folgendes.

Der Einfluss der Verdünnung zeigt sich je nach der Natur des Elektrolythen für die Ueberführungsgeschwindigkeit verschieden. In den meisten Fällen nimmt

[1]) Davy, Wiedemann, Elecktr. 2. p. 598.
[2]) G. Wiedemann, Elektr. 2. p. 602.
[3]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 210, 1885.

die Ueberführnng des Anions mit steigender Verdünnung ab, die des Kations in demselben Masse zu. Jedoch sind auch Ausnahmen vorhanden. Bei Chlorkalium sind die Wanderungszahlen von der Konzentration unabhängig; bei den Nitraten von Silber, Kalium und Natrium nimmt die Ueberführungszahl des Anions mit der Verdünnung zu, die des Kations also ab.

Wenn nun die Vorgänge über der Grenze in der Verschiedenheit der Wanderungszahlen ihre Ursache hätten, so könnte allerdings bei den meisten Körpern eine Hydratbildung eintreten. Chlorkalium dürfte jedoch keine oder nur äusserst geringe von Konzentrationsunterschieden unabhängige Veränderung der Lösung über der Grenze zeigen, während bei salpetersaurem Silber, Natrium und Kalium sogar eine Säurebildung zu erwarten wäre. Hiermit stehen jedoch die mit Dimethylorange als Reagens angestellten Versuche im Widerspruch, welche bei gleicher Stromrichtung sowohl für Chlorkalium als auch die letztgenannten Salze dasselbe Verhalten über der Grenze ergeben wie für die übrigen untersuchten Lösungen.

Hiermit bleibt bis jetzt in der That nur die zweite Erklärung von F. Kohlrausch übrig, welche in der Mitwirkung des Wassers bei der Elektrolyse die Ursache der beschriebenen Vorgänge an der Grenze erblickt, und nach welcher diese Erscheinungen sich allerdings mit Notwendigkeit ergeben. Wünschenswert ist, dass die Versuche einmal in ausreichenden Dimensionen angestellt werden, um die Ausscheidungsprodukte quantitativ und nach ihrer chemischen Zusammensetzung feststellen zu können.

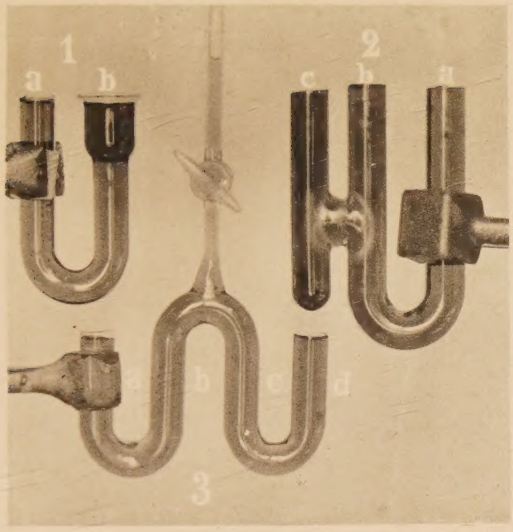
Physik. Labor. d. Univ. Strassburg. Mai 1892.

Lebenslauf.

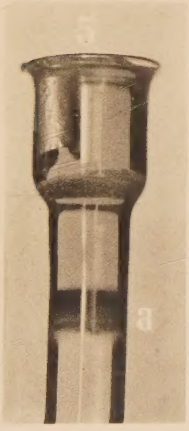
Ich, Georg H. Zahn, Sohn des verst. Mühlenbesitzers Ferdinand Zahn, bin am 26. Juli 1868 zu Idstein im Taunus geboren. Meine Schulbildung erhielt ich zuerst auf der Volks- und Realschule zu Idstein und dann während 8 Jahren auf dem Kgl. Gymnasium zu Wiesbaden, welches ich Ostern 1889 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Im Mai 1889 wurde ich an der Universität Strassburg immatriculiert.

Vorlesungen habe ich bei folgenden Herren Professoren und Dozenten gehört: Christoffel, Cohn, Fittig, Hallwachs, Kohlrausch, Krazer, Reye, Wiener.

Ihnen allen spreche ich meinen besten Dank aus, besonders jedoch Herrn Prof. F. Kohlrausch für die freundliche Teilnahme, die er mir jederzeit durch Rat und That bewiesen hat.


1
a
b
2
c
b
a
b
c
d
3

4
a


5
a